

POLYMERIZATION OF ETHYLENE

Publication number: JP10060043

Publication date: 1998-03-03

Inventor: MONOI HISASHI; TORIGOE HIDENOBU; YAMAMOTO MASAKAZU

Applicant: NIPPON POLYOLEFIN KK

Classification:

- **International:** C08F4/658; C08F4/60; C08F4/659; C08F4/69; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F4/658; C08F10/00

- **European:**

Application number: JP19960220210 19960821

Priority number(s): JP19960220210 19960821

Report a data error here

Abstract of JP10060043

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain ethylene/1-hexene copolymer from only ethylene by using an ethylene polymerization catalyst and a specific cocatalyst. **SOLUTION:** Ethylene is polymerized in the presence of (A) an ethylene polymerization catalyst (e.g. a carried chromium catalyst or a catalyst system containing at least one transition metal selected from titanium, vanadium and zirconium) and (B) a cocatalyst comprising (i) a chromium amide compound, (ii) a solid inorganic oxide calcined at 500-900 deg.C, and (iii) an alumoxane (preferably an alkyl alumoxane). On the polymerization of ethylene, the component B for trimerizing the ethylene to produce 1-hexene and the component A for copolymerizing the ethylene with the 1-hexene can be used in an arbitrary ratio in order to obtain the copolymer having a necessary density. Thereby, the objective copolymer having a density of 0.910-0.945 is obtained from only the ethylene.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平10-60043

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	M F G		C 0 8 F	M F G
4/69			4/69	
4/658			4/658	
10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

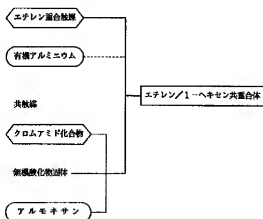
(21) 出願番号	特願平8-220210	(71) 出願人	395018767 日本ポリオレフィン株式会社 東京都港区虎ノ門一丁目26番5号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月21日	(72) 発明者	物井 尚志 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	島越 秀信 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	山本 雅一 大分県大分市大字中の洲2番地 日本ポリ オレフィン株式会社大分研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エチレンの重合方法

(57) 【要約】

【解決課題】 エチレンモノマーのみからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を効率よく製造できるエチレンの重合方法を提供する。

【構成】 エチレン重合触媒およびクロムアミド化合物、500~900℃で煅成した無機酸化物固体、アルモキサンから成る共触媒の存在下でエチレンを重合させることを特徴とするエチレンの重合方法およびその方法により得られるエチレンと1-ヘキセンとの共重合体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)エチレン重合触媒と、(B)クロムアミド化合物、500～900℃の温度で焼成した無機酸化物固体およびアルモキサンからなる共触媒との存在下でエチレンを重合させることを特徴とするエチレンの重合方法。

【請求項2】 550～850℃の温度で焼成した無機酸化物固体を使用する請求項1に記載のエチレンの重合方法。

【請求項3】 エチレン重合触媒が担持クロム触媒である請求項1に記載のエチレンの重合方法。

【請求項4】 エチレン重合触媒がチタン、バナジウム、ジルコニウムのうち少なくとも1種類の遷移金属を含有する触媒である請求項1に記載のエチレンの重合方法。

【請求項5】 共触媒がエチレンから1-ヘキセンを生成させる触媒である請求項1乃至4のいずれかに記載のエチレンの重合方法。

【請求項6】 アルモキサンがアルキルアルモキサンである請求項1乃至5のいずれかに記載のエチレンの重合方法。

【請求項7】 エチレンモノマーのみから密度が0.910～0.945であるエチレンと1-ヘキセンとの共重合体を得る請求項1乃至6のいずれかに記載のエチレンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレンの重合方法に関する。さらに詳しくは、エチレン重合触媒と、クロムアミド化合物、無機酸化物固体およびアルモキサンからなる共触媒を用いて、エチレンモノマーのみからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】担持クロム触媒、チーグラ触媒またはメタロセン触媒を用いてエチレンと1-ヘキセンの共重合体を製造する方法は公知である。1-ヘキセンをモノマーとして用いたエチレンと1-ヘキセンの共重合体は、より炭素数の小さいプロピレンや1-ブテンをモノマーとして用いた場合と比べて、耐衝撃性が高いなどの利点を有し、フィルムなどの用途に用いられている。重合方法としては、通常これらの触媒の存在下、エチレンおよび1-ヘキセンを重合器にそれぞれ導入して共重合させる方法が行われている。しかし、1-ヘキセンはエチレン、プロピレン、1-ブテンに比べて高価であり、共重合体の製造は費用がかかるという難点があった。また、2種の異なるモノマーを重合器に導入しなければならず、製造プロセスも複雑であった。

【0003】特開昭61-57606号には担持クロム触媒に、エチレンから1-ヘキセンを生成させる特定の有機クロ

ム化合物を担持させた触媒により、エチレンだけからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を製造する方法が開示されている。しかしこの方法では、共重合体中の1-ヘキセン含量を変更しようとする、特定の有機クロム化合物の担持量を変えた触媒を作り変えなければならず、製造プロセスが著しく煩雑であるばかりでなく、製造コストが高くなるという難点がある。

【0004】最近、特開平3-115406号に、エチレンモノマーだけからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を製造する方法が開示されている。すなわち、エチレンから1-ヘキセンを生成させるためにクロム塩、金属アミドおよびエーテルの混合物を形成することによって製造した特定の共触媒およびエチレン重合触媒の存在下でエチレンを重合し、エチレンと1-ヘキセンの共重合体を得ている。しかし、この方法に用いる共触媒は1-ヘキセンを生成させる活性は高いものの、重合触媒とともに用いてエチレン重合を行なうと重合触媒活性を低下させ、エチレンの重合性を阻害するという難点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記問題点を解消して、エチレンモノマーのみからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、エチレン重合触媒と、クロムアミド化合物、無機酸化物固体およびアルモキサンからなる共触媒を用いることにより、エチレンモノマーのみからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は

- 1) (A)エチレン重合触媒と、(B)クロムアミド化合物、500～900℃の温度で焼成した無機酸化物固体およびアルモキサンからなる共触媒との存在下でエチレンを重合させることを特徴とするエチレンの重合方法。
- 2) 550～850℃の温度で焼成した無機酸化物固体を使用する前記1に記載のエチレンの重合方法。
- 3) エチレン重合触媒が担持クロム触媒である前記1に記載のエチレンの重合方法。
- 4) エチレン重合触媒がチタン、バナジウム、ジルコニウムのうち少なくとも1種類の遷移金属を含有する触媒系である前記1に記載のエチレンの重合方法。
- 5) 共触媒がエチレンから1-ヘキセンを生成させる触媒である前記1乃至4のいずれかに記載のエチレンの重合方法。
- 6) アルモキサンがアルキルアルモキサンである前記1乃至5のいずれかに記載のエチレンの重合方法、および
- 7) エチレンモノマーのみから密度が0.910～0.945であるエチレンと1-ヘキセンとの共重合体を得る前記1

乃至らのいずれかに記載のエチレンの重合方法を提供する。

【0008】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いるエチレン重合触媒(A)は、担持クロム触媒またはチタン、バナジウム、ジルコニウムのうち少なくとも1種類の遷移金属を含有する触媒系である。担持クロム触媒は、いわゆるフィリップス触媒として知られているような無橋酸化チタン固体にCrO₃あるいは採用する活性化条件下でCrO₃に酸化し得る任意のクロム化合物を担持した触媒、または特公昭44-2996号、特公昭44-3827号、特公昭47-1766号に開示されているようなクロム酸エステル担持触媒、または特公昭45-40902号に開示されているようなビス(シクロペンタジエニル)クロム(II)化合物担持触媒である。

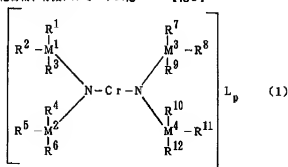
【0009】また、チタン、バナジウム、ジルコニウムのうち少なくとも1種類の遷移金属を含有する触媒系は、特開昭55-78005号、特開昭63-218708号、特開昭63-117019号に開示されているようなチタン、マグネシウム、ハロゲン、電子供与体化合物、有機アルミニウム化

合物を必須成分とする、いわゆるチタゲラー触媒として知られている触媒系、またはヨーロッパ特許285137号に開示されているようなバナジウム、ハロゲン、電子供与体化合物、有機アルミニウム化合物を必須成分とする触媒系、または特開昭61-296038号、特表昭63-501369号、特表平1-503715号に開示されているようなメタロセン錯体およびアルモキサンを必須成分とする、いわゆるメタロセン触媒系である。

【0010】本発明において用いる、クロムアミド化合物、無橋酸化チタン固体およびアルモキサンからなる共触媒(B)は、重合条件下でエチレンを三量化し、モノマーとしての1-ヘキセンを選択的に生成させるものである。この1-ヘキセンが同一重合器に存在するエチレン重合触媒によってエチレンと共重合して目的とするエチレンと1-ヘキセンとの共重合体を与える。クロムアミド化合物は下記一般式(1)または(2)で表されるクロム(II)または(III)の化合物である。

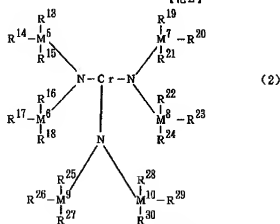
【0011】

【化1】



【0012】

【化2】



【0013】上記一般式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹およびR³⁰は各々水素または炭素数1〜18の炭化水

素基であり、同一であっても異なってもよい。M¹、M²、M³、M⁴、M⁵、M⁶、M⁷、M⁸、M⁹およびM¹⁰は炭素および/またはケイ素原子、しはエーテルまたはニトリルなどの配位子を表わし、pは0または1〜2の整数である。

【0014】このようなクロムアミド化合物の具体例としては、トリス(ジメチルアミド)クロム(III)、トリス(ジエチルアミド)クロム(III)、トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、トリス(メチルフェニルアミド)クロム(III)、トリス(ジフェニルアミド)クロム(III)、ビス(ビストリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(ビストリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(メチルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(メチルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(フェニルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(フェニルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、トリス(ビストリエチルシリルアミド)クロム(III)、トリス(ビストリフェニルシリルアミド)クロム(III)などが挙げられる。これらの中でも、トリス(ビストリメチルシリルアミド)クロム(III)が好ましい。

【0015】ビス(tert -ブチルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(tert -ブチルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(フェニルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、ビス(フェニルトリメチルシリルアミド)クロム(II)、 -T-HF 錯体、トリス(ビストリエチルシリルアミド)クロム(III)、トリス(ビストリフェニルシリルアミド)クロム(III)などが挙げられる。これらの中でも、トリス(ビストリメチルシリルアミド)クロム(III)が好ましい。

【0016】本発明で用いる無機酸化物固体は、周期律表第2、4、13または14族の金属の酸化物であり、具体的には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア、シリカ-ジルコニア、リン酸アルミニウムまたはこれらの混合物等が挙げられる。シリカ、シリカ-アルミナが

好ましい。

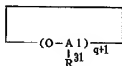
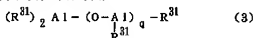
【0017】無機酸化物固体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔体積が $0.5 \sim 3.0 \text{ m}^3/\text{g}$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.5 \text{ m}^3/\text{g}$ 、平均粒径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。

【0018】本発明においては無機酸化物固体は、使用前に特定の温度で焼成して予め吸着した水分を除去しておく必要がある。無機酸化物固体の焼成は、通常、モレキュラーシーブ流通下で乾燥した窒素ガス気流中で、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $550 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度範囲で、30分～24時間処理して行なわれる。充分な量の窒素ガスを供給し固体の流動状態で乾燥させることが好ましい。無機酸化物固体の焼成温度が 500°C 未満の場合には、高分子量ポリエチレンの生成量が増加する傾向がある。一方、 900°C を超える温度での焼成ではシリカの細孔が潰れてしまい、エチレンの三量化活性が著しく低下する。

【0019】アルモキサンは当分野でよく知られている化合物であるが、その製法および構造は Polyhedron, 9, 429-453 (1990)、Ziegler Catalysts, G. Fink et al. (Eds.) 57-82, Springer-Verlag (1995) などに詳しく記載されている。本発明で用いるアルモキサンとしては、下記一般式(3)または(4)で表わされる化合物が挙げられる。

【0020】

【化3】

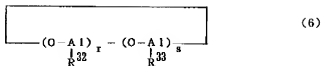
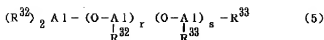


【0021】式中、 R^{31} は、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。 q は1から100の整数であり、好ましくは4以上特に好ましくは8以上である。この種の化合物の製造方法は公知であり、例えば結晶水を有する塩類(硫酸銅水合物、硫酸アルミニウム水和物等)のペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカン、ベンゼン、ト

ルエン等の不活性炭化水素溶液の懸濁液に、トリアルキルアルミニウムを添加して得る方法や、炭化水素溶液中でトリアルキルアルミニウムに、固体、液体あるいは気体状の水を用いる方法で製造することが出来る。また、一般式(5)または(6)で示されるアルモキサンを用いてもよい。

【0022】

【化4】



【0023】上記式中、 R^{32} は、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、イソブチル基である。また、 R^{33} はメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基などの炭化水素基、あるいは塩素、臭素等のハロゲンあるいは水素、水酸基から選ばれ、 R^{32} とは異なった基を示す。また、分子中の複数の R^{32} および R^{33} は、各々同一でも異なってもよい。 r は通常1から100の整数であり、好ましくは3以上であり、 $r+s$ は2から100、好ましくは6以上である。一般式(5)あるいは(6)において、下記のユニット

【0024】

【化5】



【0025】はブロック的に結合したものでも、規則的あるいは不規則的にランダムに結合したものでもよい。このようなアルモキシランの製法は、前述した一般式のアルモキシランと同様であり、1種類のトリアルキルアルミニウムの代わりに、2種以上のトリアルキルアルミニウムを用いるか、1種類以上のトリアルキルアルミニウムと1種類以上のジアルキルアルミニウムモノハライドあるいはジアルキルアルミニウムモノハライドなどを用いればよい。

【0026】【共触媒の調整】クロムアミド化合物、無機酸化物固体およびアルモキシランを化学的に反応させて共触媒を調整する。すなわち、(i) 予め合成したクロムアミド化合物を無機酸化物固体に担持させた後、アルモキシランで処理して共触媒とする方法、(ii) 無機酸化物固体存在下でクロムアミド化合物を合成し、アルモキシランで処理して共触媒とする方法、いずれの方法で行なってもよい。

【0027】(i)の方法において、クロムアミド化合物を無機酸化物固体に担持するにあたっては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような不活性炭化水素中を行なう。無機酸化物固体に対するクロム原子の担持量は、0.01~10wt%、好ましくは0.1~5wt%、反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20℃~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30

分~5時間である。担持反応後、溶媒を真空下で除去する方法、またはろ過によって分離する方法により流動性の良い固体成分が得られる。

【0028】上記固体成分をアルモキシランで処理するにあたっては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような不活性炭化水素中で行なう。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いるアルモキシラン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム原子比=1~1000、好ましくは5~100となるような量で処理を行なうのが好ましい。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。処理後、溶媒を真空下で除去する方法、またはろ過により分離する方法によって流動性の良い共触媒が得られる。

【0029】(ii)の方法においては、クロム塩と無機酸化物固体をエーテル溶媒に懸濁され得る固体成分を、さらにアルモキシランで処理して共触媒とする方法が好ましい。

【0030】クロム塩としては、塩化第一クロム、塩化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロムなどのようなハロゲン化クロムが挙げられ、中でも塩化第一クロム、塩化第二クロムが好ましい。さらには塩化第一クロムまたは塩化第二クロムのTHF錯体($CrCl_2 \cdot (THF)_2$)または $CrCl_3 \cdot (THF)_3$ も好ましく用いられる。

【0031】金属アミドは、二級アミンまたは二級シリルアミンと周期律表第1または2族の金属とを反応させて得られる、クロムアミド化合物(1)または(2)を生成させるための対応する金属アミドであり、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドが好ましい。クロム塩と無機酸化物固体を懸濁させるのに用いるエーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン(THF)などの脂肪族または脂環式エーテルが挙げられ、中でもジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)が好ましい。

【0032】無機酸化物固体に対するクロム塩の添加量は、クロム原子が無機酸化物固体に対して0.01~10wt%、好ましくは0.1~5wt%となるような量を添加する。この懸濁液に金属アミドを添加して反応を行わせ

るが、クロム塩と金属アミドのモル比は、クロム塩がクロム(II)塩ならば1:2~1:6で、クロム塩がクロム(III)塩ならば1:3~1:9で行なうことが好ましい。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。この反応により、クロムアミド化合物が生成され、さらに同一反応系内で無機酸化化合物に担持される。反応後、溶媒を真空下で除去する方法、またはろ過により分離する方法によって流動性の良い固体成分が得られる。

【0033】上記固体成分をアルモキサンで処理するにあたっては、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどのような不活性炭化水素中で行なう。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いるアルモキサン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム原子比=1~1000、好ましくは5~100となるような量で処理を行なうのが好ましい。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。処理後、溶媒を真空下で除去する方法、またはろ過によって分離する方法によって流動性の良い共触媒が得られる。ミドが好ましい。

【0034】クロム塩と無機酸化化合物を懸濁させるのに用いるエーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン(THF)などの脂肪族または脂環式エーテルが挙げられ、中でもジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)が好ましい。無機酸化化合物に対するクロム塩の添加量は、クロム原子が無機酸化化合物に対して0.01~10wt%、好ましくは0.1~5wt%となるような量を添加する。

【0035】本発明の方法を実施するにあたり、エチレンの重合方法としてはスラリー重合、溶液重合のような液相重合法あるいは気相重合法などが可能である。液相重合法は通常炭化水素溶液中で実施されるが、炭化水素溶媒としてはブタン、イソブタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素の単独または混合物が用いられる。重合温度は一般には0~300℃であり、実用には20~200℃である。また、分子量調節のために重合系内に水素などを共存させることができる。

【0036】エチレンの重合にあたっては、必要な密度の共重合体を得るためにエチレンを三量化して1-ヘキセンを生成させる本発明に係る共触媒と、エチレンと生成した1-ヘキセンとを共重合させるエチレン重合触媒を任意の割合で重合器に導入することができる。本発明の方法によって、エチレンモノマーのみから、密度が0.910~0.945であるエチレンと1-ヘキセンとの共重合体を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、メルトフローレート(以下「MFR」という)はJIS-K-6760に従い温度190℃および荷重2.16Kgの条件下で測定した。ハイロードメルトフローレート(以下「HLMFR」という)はJIS-K-6760に従い、温度190℃および荷重21.6Kgの条件下で測定した。密度はJIS-K-6760に従い測定した。

【0038】実施例1

(1) 共触媒の調製

J. Chem. Soc. (A), 1433 (1971)に記載された方法に従って、トリス(ビストリメチルシリルアミド)クロム(III)を合成した。無水塩化第二クロム1.93g(12.2mmol)にテトラヒドロフラン30mlを加えスラリーとした。氷浴で0~3℃に冷却後、1.0mol/lトリウムビス(トリメチルシリル)アミド(Aldrich社製)のヘキサン溶液36.6ml(36.6mmol)を添加した。25℃で4時間攪拌し塩化第二クロムが完全に消失したのを確認後、真空下で溶媒を完全に除去した。得られた濃緑色の塊にヘキサン100mlを加えこれを溶解し、ガラスフィルターでろ過して副生した塩化リチウムを除去した。得られた溶液のクロム濃度を測定すると、0.12mmol/l-Cr/m(6.2mg-Cr/ml)であった。600℃で4時間焼成したデヴィソン社(DAVISON)の952グレードのシリカ(平均粒径80μm、比表面積300m²、細孔容積1.6cm³/g)2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。40℃で上記クロム溶液3.2mlを添加し、1時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、固体成分を得た。上記固体成分2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。25℃でイソブチルアルモキサン(東ソー・アソシエーツ)の1.2mol/lヘキサン溶液9.6mlを添加し、2時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、共触媒を得た。

【0039】(2) 共触媒による1-ヘキセン生成
1.5リットルのオートクレーブにヘプタン600mlと上記共触媒100mgを仕込んだ。100℃に昇温後、エチレンを14Kg/cm²導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。その結果液相には1-ヘキセンが2.5%生成していた。液相の生成物分布(重量%)はC4成分が1.2%、C6成分が88.0%、C8成分が3.0%、C10~C20成分が7.8%であり、C6成分中の1-ヘキセン純度は99.5%であり、高い活性、選択率、純度で1-ヘキセンが生成していることが確認された。

【0040】(3) 重合

充分に窒素置換した1.5リットルのオートクレーブにイソブタン0.6リットル、デヴィソン社製(DAVISON)の

969MSB触媒(三酸化クロムをシリカに担持させたフィリップス触媒:クロム原子担持量1.0wt%)を空气中820℃、18時間焼成して得た重合触媒120mg、(1)で得られた共触媒100mgを仕込み、内温を100℃まで昇温した。エチレンを圧入し、エチレン分圧を14kg/cm²に保ちながら、1時間重合を行なった。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。その結果、150gのポリエチレンが得られた。重合活性は1250gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=9.6、密度=0.9304であった。¹³C-NMR測定の結果、ポリマーの分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が95%であった。

【0041】比較例1

実施例1(3)において、共触媒を用いない以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、120gのポリエチレンが得られた。重合活性は1000gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=9.5、密度=0.9557であった。

【0042】実施例2

実施例1(3)において、重合触媒としてデヴィソン社(DAVISON)のM963COGEL触媒(クロム原子担持量1.0wt%)を空气中820℃、12時間焼成して得た重合触媒を用いた以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、220gのポリエチレンが得られた。重合活性は1830gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのMFR=1.2、密度=0.9250であった。¹³C-NMR測定の結果、ポリマーの分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が95%であった。

【0043】比較例2

実施例2において、共触媒を用いない以外は、全て実施例2と同様に重合を行なった。その結果、170gのポリエチレンが得られた。重合活性は1420gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのMFR=1.5、密度=0.9295であった。

【0044】実施例3

(1) 重合触媒の調製

米国特許5030431号に開示された方法によってリン酸アルミニウム担体を調製した。このリン酸アルミニウム担体10gに、クロム担持量が1.0wt%となるように酢酸クロム(III)を含んだメタノール30mlを添加し、室温で1時間攪拌しながらクロムを含浸させた。真空中で完全に溶媒を除去後、空气中700℃で20時間焼成し、重合触媒とした。

(2) 重合

実施例1(3)において、重合触媒として上記(1)の重合触媒を用いた以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、160gのポリエチレンが得られた。重合活性は1330gポリマー/g重合触媒/時

間であった。ポリマーのHLMFR=15.0、密度=0.9385であった。ポリマーの¹³C-NMR測定の結果、分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が95%であった。

【0046】比較例3

実施例3において、共触媒を用いない以外は、全て実施例3と同様に重合を行なった。その結果、120gのポリエチレンが得られた。重合活性は1000gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=15.5、密度=0.9575であった。

【0047】実施例4

(1) 重合触媒の調製

200mlのフラスコに無水塩化マグネシウム4.76g(50mmol)、デカン25ml、2-エチルヘキシルアルコール23.4ml(0.15mol)を加え、130℃で2時間加熱攪拌を行ない、均一溶液を得た。この溶液中に無水フタル酸1.11g(7.5mmol)を添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行ない溶解させた。得られた均一溶液を室温に冷却後、-20℃に保持された四塩化チタン200ml(1.8mol)中に1時間にわたって全量滴下した。滴下終了後、混合溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に到達したところでフタル酸ジイソブチル2.68ml(12.5mmol)を添加し、110℃で2時間攪拌反応を行なった。反応終了後、熟時を通じて固体部分を採取し、この固体に四塩化チタン200ml(1.8mol)を懸濁させた後、110℃で2時間反応を行なった。反応終了後、再度熟時を通じて固体部分を採取し、110℃のデカン200mlで7回、室温のヘキサン200mlで3回洗浄した。真空中で溶媒を除去し、得られた固体を重合触媒とした。

(2) 重合

実施例1(3)において、重合触媒として上記(1)の重合触媒を5mg用い、助触媒としてトリエチルアルミニウムを1.0mmol添加し、エチレン導入前に水素をゲージ圧で1kg/cm²加える以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、160gのポリエチレンが得られた。重合活性は32000gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=8.1、密度=0.9436であった。ポリマーの¹³C-NMR測定の結果、分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が95%であった。

【0049】比較例4

実施例4において、共触媒を用いない以外は、全て実施例4と同様に重合を行なった。その結果、130gのポリエチレンが得られた。重合活性は26000gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=7.7、密度=0.9574であった。

【0050】実施例5

(1) 重合触媒の調製

80℃で5時間焼成したデヴィソン社 (DAVISON) の952グレードのシリカ10.0gにトルエン50mlを加えスラリーとした。メチルアルモキシラン (東ソー・アゾ社製) の1.03mol/lトルエン溶液25mlを5分間にわたって上記スラリーに滴下した。温度を25℃に保ちながら攪拌を続け、30分後にトルエンの上澄みを除去した。攪拌しながら0.2gのジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを含有する25mlのトルエン溶液を5分間にわたって滴下した。温度を25℃に保ちながらさらに30分このスラリーの攪拌を続けた後、トルエンの上澄みを除去し、真空下で4時間乾燥した。得られた乾燥粉末を重合触媒とした。

【0051】(2) 重合

実施例1(3)において、重合触媒として上記(1)の重合触媒を50.0mg用いた以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、60gのポリエチレンが得られた。重合活性は120gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのMFR=1.4、密度=0.9122であった。ポリマーの¹³C-NMR測定によれば、分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が9%であった。

【0052】比較例5

実施例5において、共触媒を用いない以外は、全て実施例5と同様に重合を行なった。その結果、40gのポリエチレンが得られた。重合活性は80gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのMFR=1.0、密度=0.9530であった。

【0053】実施例6

(1) 共触媒の調製

600℃で4時間焼成したデヴィソン社 (DAVISON) の952グレードのシリカ3.2gにテトラヒドロフラン35mlを加えスラリーとした。このスラリーに無水塩化第二クロム97.5mg (0.62mmol) を添加した。40℃に加温後、1.0mol/lリチウム (ビストリメチルシリル) アミド (Aldrich社製) のヘキサン溶液3.72ml (3.72mmol) を添加した。40℃で1時間攪拌し塩化第二クロムが完全に消失したのを確認後、ガラスフィルターでろ過して固体を分離した。100mlのヘキサンで固体を洗浄後、真空下で溶媒を完全に除去して固体成分を得た。上記固体成分2.0gにヘキサン35mlを加えスラリーとした。このスラリーにイソブチルアルモキシラン (東ソー・アゾ社製) の1.2mol/lヘキサン溶液9.6mlを添加し、40℃で2時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、共触媒を得た。

【0054】(2) 共触媒による1-ヘキセン生成

1.5リットルのオートクレーブにヘプタン600ml、上記共触媒100mgを仕込んだ。100℃に昇温後、エチレンを14kg/cm²導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを注入して反応を停止した。

反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。その結果、液相には1-ヘキセンが26g生成しており、液相の生成物分布 (重量%) はC4成分が1.0%、C6成分が89.0%、C8成分が2.5%、C10~C20成分が7.5%で、C6成分中の1-ヘキセン純度は99.5%であった。高い活性、選択率、純度で1-ヘキセンが生成していることが確認された。

【0055】(3) 重合

実施例1(3)において、共触媒として上記(1)で得られた共触媒を用いた以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、150gのポリエチレンが得られた。重合活性は1250gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=9.5、密度=0.9302であった。¹³C-NMR測定の結果、ポリマーの分岐率は1-ヘキセンに由来するn-ブチル分岐が9.5%であった。

【0056】比較例6

実施例6(3)において、共触媒を用いない以外は、全て実施例6(3)と同様に重合を行なった。その結果、124gのポリエチレンが得られた。重合活性は1030gポリマー/g重合触媒/時間であった。ポリマーのHLMFR=9.3、密度=0.9553であった。

【0057】比較例7

(1) 共触媒の調製

水素化ナトリウム0.79gにテトラヒドロフラン15mlを加え、これにテトラヒドロフラン5mlに溶解したピロール1.0mlを滴下した。室温で1時間攪拌した後、この溶液をテトラヒドロフラン25mlに懸濁した塩化第二クロム0.79gに滴下した。滴下後、20時間加熱還流した。沈澱をろ別した後、溶媒を留去し、黒色のクロム錯体を得た。この錯体中のクロム含量は6.5wt%であった。600℃で4時間焼成したデヴィソン社 (DAVISON) の952グレードのシリカ2.0gにテトラヒドロフラン30mlを加えスラリーとした。40℃で上記クロム錯体を154mg添加し、1時間攪拌した。真空下で溶媒を完全に除去し、固体成分を得た。上記固体成分2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。25℃でトリイソブチルアルミニウム0.12mol/lヘキサノール溶液4.8mlを添加し、2時間攪拌した。真空下で溶媒を除去して共触媒を得た。

【0058】(2) 共触媒による1-ヘキセン生成

1.5リットルのオートクレーブにヘプタン600mlおよび上記共触媒100mgを仕込んだ。100℃に昇温後、エチレンを14kg/cm²導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを注入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。その結果液相には1-ヘキセンが21g生成していた。液相の生成物分布 (重量%) はC4成分が1.5%、C6成分が83.0%、C8成分が

2.9%、C10～C20成分が12.6%であり、C6成分中の1-ヘキセン純度は82.5%であった。1-ヘキセン生成の活性は高いものの、1-ヘキセン選択率および純度は実施例1(2)および実施例6(2)の共触媒の場合に比べ低い結果となった。

【0059】(3) 重合

実施例1(3)において、共触媒として上記(1)の共触媒を用いる以外は、全て実施例1(3)と同様に重合を行なった。その結果、40gのポリエチレンが得られた。重合活性は330gポリマー/g重合触媒/時間であり、実施例1(2)の共触媒の場合に比べ活性が大きく低下した。ポリマーのHLMFR=9.3、密度=0.9312であった。

【0060】比較例8

実施例4(2)において、共触媒として比較例7(1)

の共触媒を用いる以外は、全て実施例4(2)と同様に重合を行なった。その結果、32gのポリエチレンが得られた。重合活性は6400gポリマー/g重合触媒/時間であり、実施例1(2)の共触媒の場合に比べ活性が大きく低下した。ポリマーのHLMFR=8.3、密度=0.9445であった。

【0061】

【発明の効果】本発明によるエチレンの重合方法によれば、1-ヘキセンをコモノマーとして用いることなく、エチレンモノマーのみからエチレンと1-ヘキセンの共重合体を効率よく製造することができ、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエチレン系重合体の製造方法における触媒調製のフローチャート図である。

【図1】

